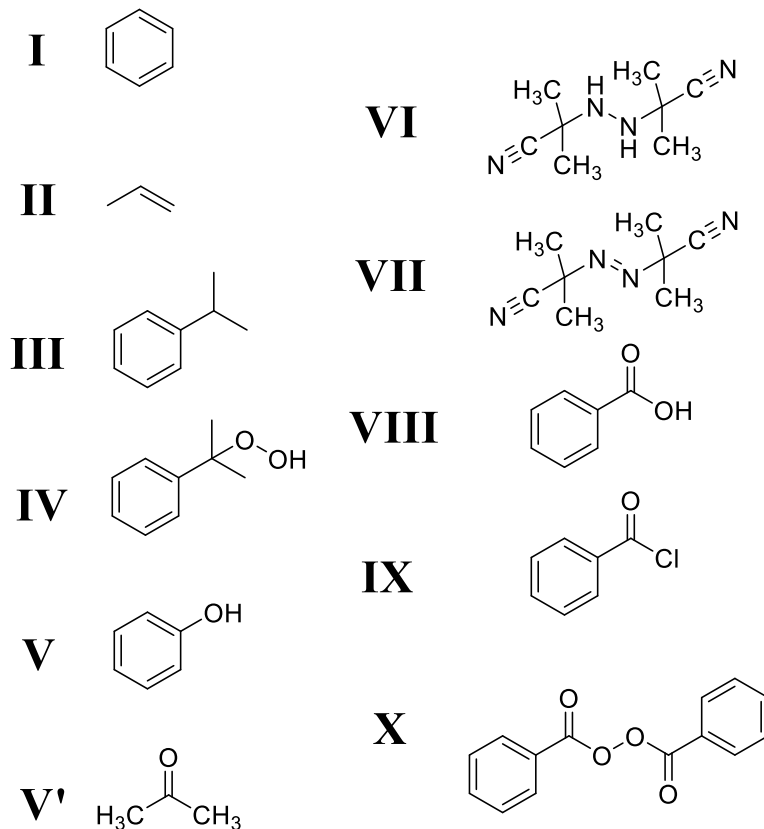


2.2.2. Задания 10 класса

Задача №10-1

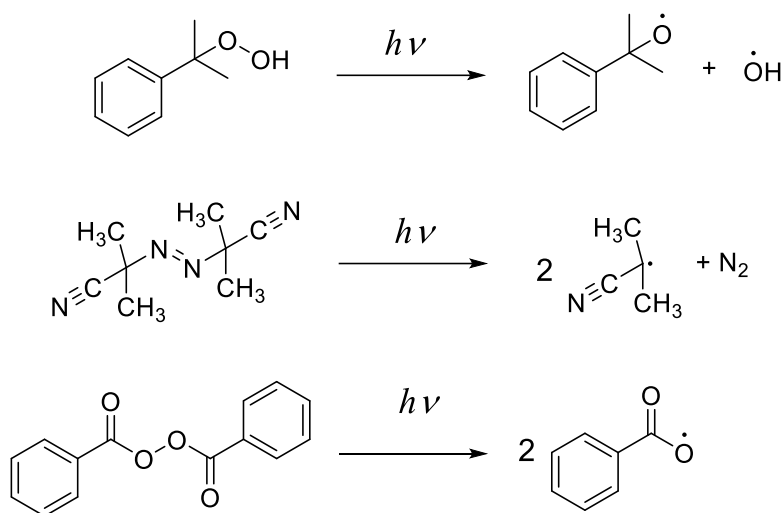
1. Из данных условия получим, что соединение I – бензол с простейшей формулой C_6H_6 , где массовая доля углерода составляет $12/13$ или $0,923$. Катализатор и дальнейшие превращения предполагают, что происходит замещение в ароматическое кольцо с дальнейшими превращениями боковой цепи. Тогда соединение II – пропен.

Все соединения приведены на схеме:

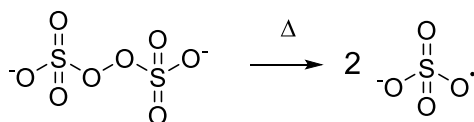


2. При участии веществ IV, VII и X полимеризация протекает, как правило, по радикальному механизму.

3. Стадии инициирования для веществ IV, VII и X:



В качестве неорганического аналога может выступать пероксодисульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, анион которого диссоциирует следующим образом:



Разбалловка

Установление формул соединений I–X	$11 \times 0,5 = 5,5$ б.
Написание названия механизма полимеризации	1 б.
Написание уравнений реакции инициирования для веществ IV, VII, X	$3 \times 1 = 3$ б.
Написание примера любого неорганического соединения и его диссоциации	$2 \times 0,25 = 0,5$ б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-2

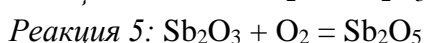
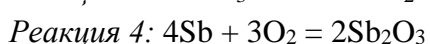
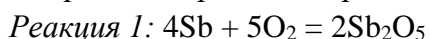
1. По описанию происхождения названий X и Y можно догадаться, что X – это сурьма Sb, а Y – мышьяк As. Свои предположения можно подтвердить расчетом состава сульфидного минерала Z – X_nS_m :

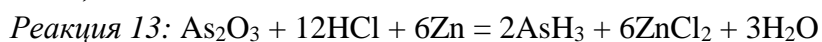
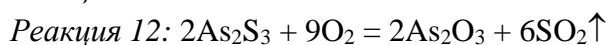
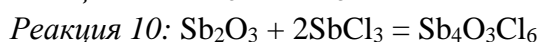
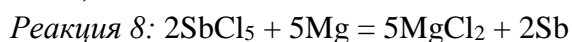
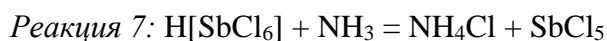
$$\omega(\text{Z}) = M(\text{S}) \times m / \omega(\text{S}) = 32m / 0.2824 = 113.314m$$

Далее перебором можно определить, что при $m = 3$ $M(\text{Z}) = 340$ г/моль, и если $n = 2$, то $M(\text{X}) = 122$ г/моль, что соответствует сурьме. Тогда минерал Z – Sb_2S_3 (сурьмяный блеск).

Одно из названий сурьмы – **антимониум** означает «против монахов», что, по всей видимости, и объясняет существование легенды. Несмотря на то, что в русском языке используют название «сурьма», соли сурьмы часто называют антимонатами.

2. Уравнения реакций, приведенных на схеме:





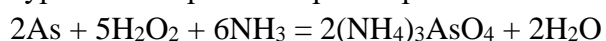
Таким образом, вещества, зашифрованные на схеме:

A – Sb_2O_5 , **B** – SbH_3 , **C** – Sb_2O_3 , **D** – $\text{H}[\text{SbCl}_6]$, **E** – SbCl_5 , **F** – SbCl_3 , **G** – $\text{Sb}_4\text{O}_3\text{Cl}_6 = \text{Sb}_2\text{O}_3 \times 2\text{SbCl}_3$ (состав можно подтвердить по приведенным массовым долям сурьмы и кислорода), **H** – As_2O_3 ,

I – AsH_3 , **J** – As_2S_3 . Арсин AsH_3 и стибин SbH_3 – газы, имеющие неприятный чесночный запах.

3. Способ обнаружения мышьяка был предложен Джеймсом Маршем, поэтому его принято называть **пробой Марша**. Суть пробы сводится к восстановлению оксида мышьяка (III) («белого мышьяка») сильным восстановителем – водородом в момент выделения – до арсина. Выделяющийся газообразный арсин затем пропускают через раскаленную стеклянную трубку, где происходит его разложение, и на месте нагрева наблюдается образование зеркала металлического мышьяка.

Однако при проведении пробы Марша сурьма дает такой же результат – сурьмяное зеркало в трубке, внешне ничем не отличающееся от мышьякового зеркала. Но, в отличие от мышьяка, сурьмяное зеркало не растворяется в аммиачном растворе перекиси водорода:



Данная реакция позволяет криминалистам различить сурьму и мышьяк при проведении токсикологического анализа.

Примечание: В качестве верного ответа принимается также любая реакция растворения мышьяка в щелочи в присутствии окислителя.

Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Вещества X и Y	$0.25 \times 2 = 0.5$ б.
Вещество Z (с расчетом)	0.5 б.
Объяснение названия	0.4 б.
Уравнения реакций	$0.4 \times 14 = 5.6$ б.
Вещества A–J	$0.2 \times 10 = 2$ б.
Название пробы	0.5 б.
Уравнение реакции для отличия мышьяка от сурьмы	0.5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-3

1. Площадь правильного шестиугольника со стороной a :

$S = 3\sqrt{3}a^2/2$, тогда объем элементарной ячейки:

$$V = 3\sqrt{3}a^2 \times c/2 = 3\sqrt{3}(2.951 \cdot 10^{-8})^2 \times (4.694 \cdot 10^{-8})/2 = 1.062 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

Молярная масса металла будет равна:

$M = \rho \times V \times N_A / Z$, где Z – число атомов в элементарной ячейки (для гексагональной ячейки $Z = 6$)

$M(X) = 4.51 \times 1.062 \cdot 10^{-22} \times 6.02 \cdot 10^{23} / 6 \approx 48$ г/моль, что соответствует титану (Ti)

2. При нагревании титана на воздухе может образоваться оксид TiO_2 и нитрид TiN , их молярные массы отличаются в $80 / 62 = 1.29$ раз, что соответствует условию. Исходя из схемы превращений, А - TiO_2 , Б – TiN .

Поскольку в формульной единице вещества В содержится 5 атомов титана, можно предположить, что $n(B) = 0.2n(A) = 0.2 \times 31/62 = 0.1$ моль.

$M(B) = \frac{30,8}{0,1} = 308$ г/моль, что соответствует формуле Ti_5N_4C .

При хлорировании нитрида титана, как и при восстановительном хлорировании оксида и солей титана, должен образоваться тетрахлорид $TiCl_4$.

Если в формульной единице минерала Д содержится один атом титана, то

$M(D) = M(TiCl_4) \times 38/47.5 = 190 \times 38/47.5 = 152$ г/моль.

Из распространенных минералов титана этой молярной массе соответствует $FeTiO_3$.

При полном гидролизе $TiCl_4$ образуется гидроксид переменного состава $TiO_2 \cdot nH_2O$ (титановая кислота), который при растворении в HF образует $H_2[TiF_6]$

Вещество Л, вероятно, представляет собой перококомплекс титана. Если Л содержит один атом титана, то молярная масса вещества:

$M(L) = \frac{48}{0,2096} = 229$ г/моль – это соответствует $(NH_4)_3[TiF_5(O_2)]$

Вещества Ж, З, Е – соли, содержащие катион Ti^{4+} (устойчивы только в безводных средах).

Таким образом,

X – Ti, А – TiO_2 , Б – TiN , В – Ti_5N_4C , Г – $TiCl_4$, Д – $FeTiO_3$

Е – $Ti(SO_4)_2$, Ж – $Ti(NO_3)_4$, З – $Ti(ClO_4)_4$, И – $TiO_2 \cdot nH_2O$

К - $H_2[TiF_6]$, Л - $(NH_4)_3[TiF_5(O_2)]$

3. При фотометрическом определении титана используется метод добавок, в этом случае

$$\frac{A_x}{A_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}} \quad C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{x+ст} - A_x}$$

Концентрация стандарта (добавки):

$C_{ст} = 0.5 / 50 = 0.01$ мг/мл

Концентрация титана в исследуемом образце:

$C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{x+ст} - A_x} = \frac{0.01 \cdot 0.25}{0.65 - 0.25} = 6.25 \cdot 10^{-3}$ мг/мл

Масса титана во взятой навеске:

$m(Ti) = 6.25 \cdot 10^{-3} \times 50 \times 100 / 25 = 1.25$ мг = $1.25 \cdot 10^{-3}$ г

Массовая доля титана в сплаве:

$\omega(Ti) = 1.25 \cdot 10^{-3} / 0.25 = 0.005 = 0.5\%$

Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Определение титана с расчетом по кристаллографическим данным	1.5 б.
формулы веществ А – Л	$11 \times 0.5 = 5.5$ б.
Расчет массовой доли титана в сплаве	3 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-4

1. Поскольку при взаимодействии водного раствора соли А с нитратом серебра образуется белый осадок, который в дальнейшем растворяется в водном растворе аммиака с образованием комплексной соли, то становится понятно, что анионом в составе соли является хлорид.

Далее можно составить как систему уравнений:

$$1. \omega(Z) = \frac{M(Z)}{M(Z) + M(Cl) \cdot y}$$

$$2. \omega(Z) = \frac{M(Z)}{M(Z) + M(Cl) \cdot y + M(H_2O) \cdot x}$$

Для начала решим первое уравнение и найдем соотношение молярной массы металла Z и количества хлорид анионов.

$$0,3281 = \frac{M(Z)}{M(Z) + 35,5 \cdot y}$$

$$M(Z) = 17,3353 \cdot y$$

Далее подставим данное выражение в уравнение 2:

$$0,1951 = \frac{17,3353 \cdot y}{17,3353 \cdot y + 35,5 \cdot y + 18 \cdot x}$$

$$2 \cdot y = x$$

Можно составить таблицу для четных значений x, поскольку нецелые значения y нам не подходят:

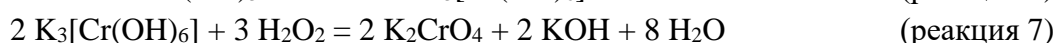
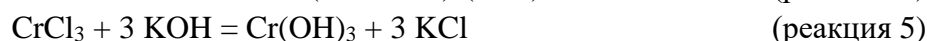
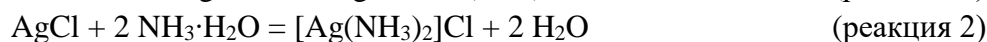
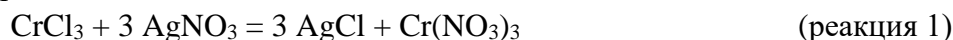
x	y	M(Z)	Комментарий
2	1	17,33	Нет подходящего металла
4	2	28,6	Нет подходящего металла
6	3	52,0	Подходит хром, также дальнейшие превращения соответствуют свойствам хрома.

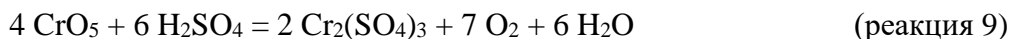
Таким образом, соль А – хлорид хрома(III) CrCl₃, кристаллогидрат соли А – гексагидрат хлорида хрома (III) CrCl₃·6H₂O.

2. Формулы веществ:

Б –	AgCl
В –	[Ag(NH ₃) ₂]Cl
Г –	CrCl ₂
Д –	Cr ₂ (CH ₃ COO) ₄ (H ₂ O) ₂
Е –	Cr(OH) ₃
Ж –	K ₃ [Cr(OH) ₆]
З –	K ₂ CrO ₄
И –	CrO ₅
К –	Cr ₂ (SO ₄) ₃

2. Уравнения реакций:





Истинный восстановитель в реакции 3 – атомарный (!) водород.

Разбалловка

Установление формулы соли A и/или её кристаллогидрата	0,5 б.
Металл Z	0,5 б.
Написание формул веществ Б–Л	9×0,5 б. = 4,5 б.
Написание уравнений реакций <i>1,2,4–9</i>	8×0,5 б. = 4,0 б.
Указание атомарного водорода в качестве реального восстановителя для реакции 3	0,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-5

1) Масса исходного раствора

$$m_{\text{раств.исх.}} = V \cdot \rho = 730 \cdot 0,898 = 655,54 \text{ г.}$$

Масса аммиака и воды в исходном растворе

$$m_{\text{NH}_3 \text{ исх.}} = \omega_{\text{NH}_3} \cdot m_{\text{раств. исх.}} / 100\% = 28 \cdot 655,54 / 100 = 183,55 \text{ г.}$$

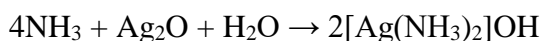
$$m_{\text{H}_2\text{O исх.}} = m_{\text{раств. исх.}} - m_{\text{NH}_3 \text{ исх.}} = 655,54 - 183,55 = 471,99 \text{ г.}$$

Количества NH_3 и H_2O

$$n_{\text{NH}_3} = 183,55 / 17 = 10,8 \text{ моль,}$$

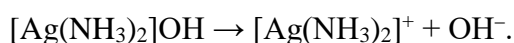
$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 471,99 / 18 = 26,222 \text{ моль.}$$

2) Добавление к исходному раствору оксида серебра сопровождается образованием комплексного соединения



Название продукта – **гидроксид диамминсеребра**

Гидроксид диамминсеребра подвергается диссоциации

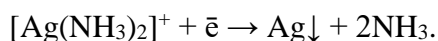


3) При расходе электрической энергии 50,923 Вт·ч затрачивается общее количество электричества

$$Q_{\text{общ.}} = W \cdot 3600 / U = 50,923 \cdot 3600 / 3,8 = 48242,84 \text{ Кл,}$$

где W – расход электричества, U – разность потенциалов

4) а) На катоде протекает реакция

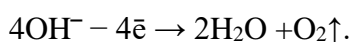


При выходе по току 100 % затрачиваемое количество электричества позволит получить

$$m(\text{Ag}) = (M_r(\text{Ag}) \cdot Q_{\text{общ.}}) / (n_e F) = (108 \cdot 48242,84) / (1 \cdot 96485) = 54 \text{ г.}$$

Следовательно, на катоде восстанавливается **54 г** серебра. При этом связанный в комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ аммиак после электрохимического процесса освобождается и возвращается в раствор.

б) На аноде протекает реакция



При выходе по току 100 % затрачиваемое количество электричества позволит получить

$$m(\text{O}_2) = (M_r(\text{O}_2) \cdot Q_{\text{общ}}) / (n_e F) = (32 \cdot 48242,84) / (4 \cdot 96485) = 4 \text{ г.}$$

Следовательно, на аноде выделяется **4 г** кислорода. Так как, на электродах образуются **54 г** серебра, и **4 г** кислорода затраченное электричество идет только на разложение **58 г** оксида серебра.

5) а) Поскольку электрохимический процесс не затрагивает оставшиеся компоненты раствора – аммиак и воду, то расчет мольных долей веществ в конечном растворе можно произвести по исходным количествам веществ:

$$n_{\text{NH}_3} = 10,8 \text{ моль,}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 26,222 \text{ моль.}$$

$$n_{\text{общее}} = 37,022 \text{ моль}$$

б) Мольные доли веществ в конечном растворе составят

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{26,222}{37,022} \cdot 100\% = 70,83\% \text{ мольн.};$$

$$N_{\text{NH}_3} = \frac{10,8}{37,022} \cdot 100\% = 29,17\% \text{ мольн.}$$

Разбалловка

Установление исходной массы раствора, исходных масс воды и аммиака, исходных количеств воды и аммиака	5×0,5 = 2,5 б.
Написание реакций образования и диссоциации гидроксида диаминсеребра	2×0,5 = 1 б.
Написание названия продукта реакции	1 б.
Расчет общего количества электричества	1 б.
Написание уравнений реакций на катоде и аноде	2×0,5 = 1 б.
Расчет масс серебра и кислорода	2×1 = 2 б.
Расчет общего количества моль воды и аммиака в оставшемся после электролиза растворе, расчет мольных долей воды и аммиака в оставшемся после электролиза растворе	3×0,5 = 1,5 б.
ИТОГО	10 б.